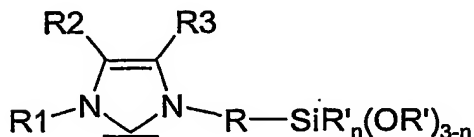
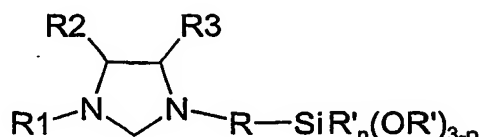


## Immobilisierbare N-heterozyklische Carbene

Die Erfindung betrifft immobilisierbare N-heterozyklische Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

die eine  $SiR'_n(OR')_{3-n}$  tragende Gruppe an einem der beiden Stickstoff-Atome des Heterozyklus enthalten. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Verbindungen als Liganden für immobilisierbare und immobilisierte Katalysatoren.

### 1. Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

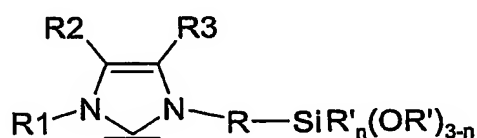
Beispiele von N-heterozyklischen Carbenen sind in WO 97/34875, WO 98/27064, WO 01/77081 und z.B. in *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606(1), 49 und *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1343 beschrieben. In den meisten Fällen tragen die Substituenten an den beiden Stickstoffatomen Kohlenwasserstoffreste. N-heterozyklische Carbene mit Donor-tragenden Gruppen an den Stickstoffatomen wie -OR, -NR<sub>2</sub> und -PR<sub>2</sub> sind u.a. in *Chem. Eur. J.* **1996**, 12, 1627 beschrieben. Das Ziel dieser Arbeiten war es, chelatisierende N-heterozyklische Carbene als Komplexliganden zugänglich zu machen. Die hergestellten Koordinationsverbindungen mit N-heterozyklischen Carben-Liganden haben sich als äußerst effektive homogene Katalysatoren für eine Vielzahl von katalytischen Reaktionen bewährt. Die Abtrennung der homogenen Katalysatoren von den Reaktionsprodukten ist jedoch ein kostenintensiver und aufwendiger Vorgang. Es wäre daher von großem Vorteil, auf einem Träger immobilisierte, homogene Katalysatoren, in den katalytischen Prozessen einzusetzen. Solche immobilisierten Katalysatoren ließen sich sehr einfach durch Filtration von den Reaktionsprodukten abtrennen.

Die Immobilisierung von Katalysatoren ist insbesondere dann von großem Interesse, wenn der Katalysator sehr teuer ist. Er könnte auf diese Weise recycelt werden und im nächsten katalytischen Prozess wieder eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist sie auch, wenn die Reaktionsprodukte des katalytischen Prozesses nicht mit Übergangsmetallen, wie sie in den Komplexverbindungen vorhanden sind, verunreinigt sein dürfen. Letzteres trifft besonders bei Produkten für pharmazeutische Anwendungen zu. Die hier beschriebenen Probleme können durch die Bereitstellung und Verwendung von immobilisierbaren Liganden, welche in Nachfolgereaktionen in immobilisierbare katalytisch aktive Koordinationsverbindungen überführt werden können, gelöst werden.

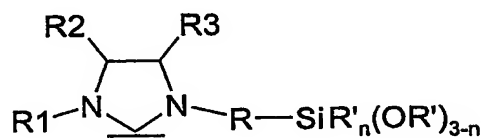
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, immobilisierbare sowie immobilisierte N-heterozyklische Carbene zur Verfügung zu stellen, die sowohl als solche als auch in immobilisierter Form als Katalysatoren einsetzbar sind und sich in einem einfachen und preiswerten Verfahren herstellen lassen. Aufgabe der Erfindung war es auch entsprechende immobilisierbare N-heterozyklische Carbene mit hoher Stabilität zur Verfügung zu stellen, die sich auf einem geeigneten Träger, insbesondere auf anorganischen Oxiden als Trägermaterialien, kovalent anbinden lassen und anschließend in ausreichend großer Menge auf der Träger-Oberfläche für Anwendungsreaktionen zur Verfügung stehen. Hierzu sollten sie fest auf der Oberfläche verankerbar sein und sich nicht durch Zugabe von Lösemitteln wieder von der Oberfläche gelöst werden.

## 2. Beschreibung der Erfindung

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch immobilisierbare N-heterozyklische Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II):



(I)



(II)

die eine  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$  tragende Gruppe an einem der beiden Stickstoff-Atome des Heterozyklus enthalten und  
worin

- 5 R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr als 30 C-Atomen mit
- A geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt
- 10 4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine  $\text{CH}_2$ - oder CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S ersetzt sein kann,
- Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, mit insgesamt nicht mehr
- 15 als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA,  $\text{NO}_2$ , =NH, =O sein können,
- Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder
- 20 S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA,  $\text{NO}_2$ , =NH, =O substituiert sein kann,
- R' unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, mit 1 - 12 C-Atomen,
- 25 R1 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter
- 30 aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und
- R2 und R3 unabhängig voneinander H, Z, Hal oder A, Ar, AAr, mit
- 35 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe

Z substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff,  
mit

Hal F, Cl, Br oder I,

5 Z unabhängig von der Position in R1, R2 und R3 N-, P-, O-  
oder S-Atome aufweisende funktionelle Gruppen, A oder Ar,  
und  
n 0, 1, 2 bedeuten.

10 Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung  
durch die Bereitstellung von Verbindungen, wie sie durch die  
Unteransprüche 2 bis 6 charakterisiert sind, und ganz besonders durch die  
Verbindungen gemäß der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

15 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

20 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

25 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

30 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

35 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

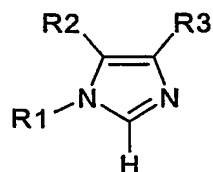
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden

- 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
5 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
10 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
15 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
20 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
25 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
30 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
35 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), in dem ein substituiertes Imidazol der allgemeinen Formel (III)

5

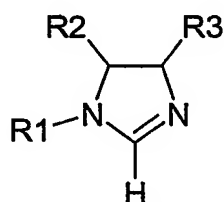


10

(III)

bzw. ein substituiertes 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (IV)

15



(IV)

20

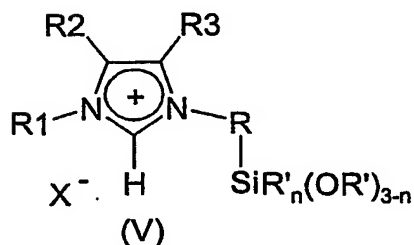
mit einem Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel



25

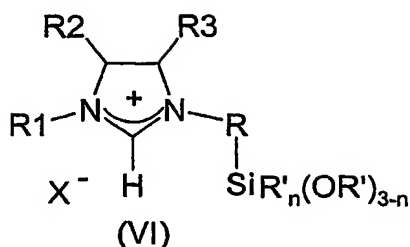
gegebenenfalls in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel zu Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (V)

30



35

bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze der allgemeinen Formel (VI)



wobei in den allgemeinen Formeln R, R', R1, R2 und R3 die oben  
gegebenen Bedeutungen annehmen können und X<sup>-</sup> ein Anion aus der  
Gruppe F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> sein kann,  
umgesetzt wird

und  
die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) oder (VI),  
entweder direkt in dem erhaltenen Reaktionsgemisch oder nach erfolgter  
Abtrennung und gegebenenfalls Aufreinigung, mit einer Base ausgewählt  
aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), Metallhydride (MH),  
Metallamide (MNH<sub>2</sub>), und/oder Ammoniak in einem wasserfreien, inerten,  
aprotischen organischen Lösungsmittel, das gegebenenfalls bereits zur  
Durchführung der vorherigen Umsetzung zugesetzt worden ist, zu den  
Carbenen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II) umgesetzt werden.  
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die besondere  
Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren gemäß der Ansprüche 9  
bis 14.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der  
hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als  
Ausgangsstoff für die Herstellung von immobilisierten N-heterozyklischen  
Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II), von immobilisierbaren N-  
heterozyklischer Carben-Komplexen, die Hauptgruppenmetall-Atome,  
Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten, sowie die  
Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als  
Komplexliganden für die Katalysatorherstellung und als Ausgangsstoff zur  
Herstellung von immobilisierbaren Katalysatoren oder immobilisierter N-  
heterozyklischer Carben-Katalysator-Liganden. Gegenstand der Erfindung  
ist auch die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I)  
und (II) als Katalysatoren in organischen oder metallorganischen und  
Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen oder die Verwendung als

Katalysator-Liganden in katalytischen Reaktionen, bevorzugt als Liganden von Katalysatoren, die in C,C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisierungen Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß können Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Reaktionsmedien oder als Lösungsmittel in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen oder als Ausgangsstoffe für immobilisierte Reaktionsmedien, oder als Medium zur Aufreinigung von Reaktionsprodukten (Scavenger-Funktion) dienen.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erfolgt durch Umsetzung von Trialkoxysilyl-funktionalisierten Imidazolium-salzen (V) bzw. Trialkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (VI) gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichungen Gl. 1 bzw. Gl. 2 mit einer Base wie z.B. einem Metallalkoholat der allgemeinen Formel MOR oder einer Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallhydride, MH, Metallamide, MNH<sub>2</sub> und Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel. Nach Abtrennung der Nebenprodukte lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhalten.

Im Fall der Verwendung eines Metallalkoholats, MOR, als Base erfolgt die Umsetzung nach folgenden Reaktionsgleichungen (Gl. 1, Gl. 2):

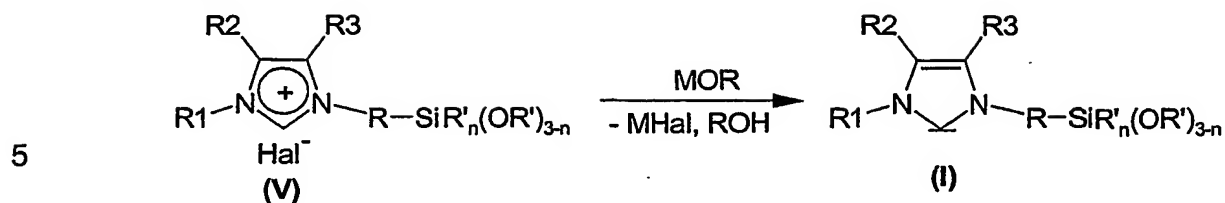
25

30

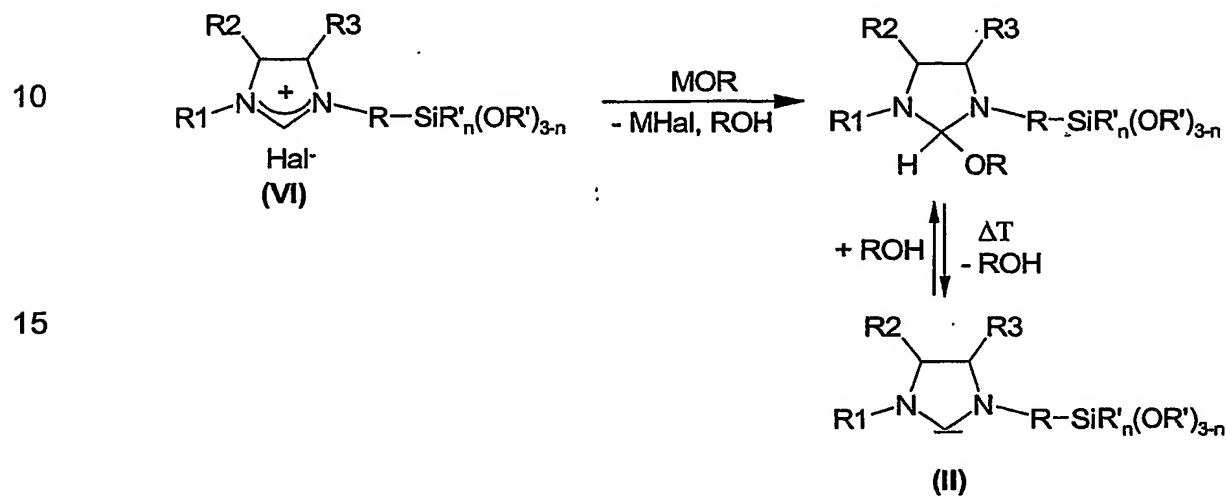
35



Gl. 1



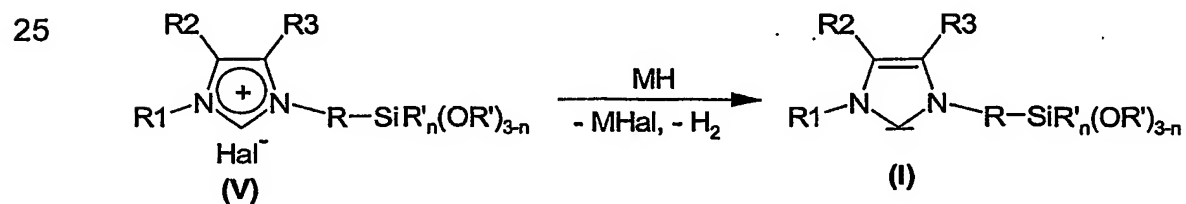
Gl. 2



20

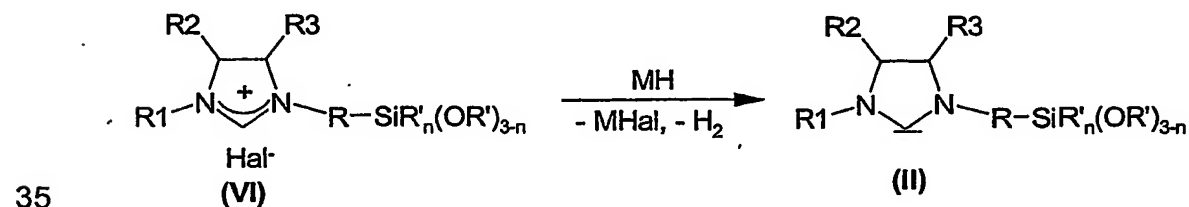
Im Fall der Verwendung eines Metallhydrids, MH, als Base erfolgt die Umsetzung nach folgenden Reaktionsgleichungen (Gl. 3, Gl. 4):

Gl. 3



30

Gl. 4

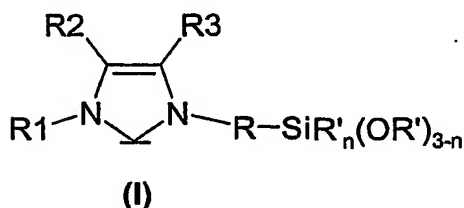


Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Komplexliganden für die Herstellung immobilisierbarer N-heterozyklischer Carben-Komplexe und als Liganden in katalytischen Reaktionen. Weiter lassen sie sich verwenden als Ausgangsstoff zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carbene und N-heterozyklischer Carben-Komplexe.

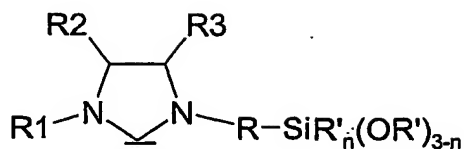
Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) im Vergleich zum Stand der Technik sind: die Verbindungen sind kovalent auf einem Träger immobilisierbar. Damit sind sie und auch alle aus ihnen herstellbaren Carben-Komplexverbindungen in Anwendungsreaktionen von den Reaktionslösungen bzw. Reaktionsprodukten sehr einfach abtrennbar. Damit können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) und alle aus ihnen herstellbaren Carben-Komplexverbindungen recycelt werden. Dies führt zur Einsparung von Prozesskosten in allen Anwendungsreaktionen insbesondere in katalytischen Reaktionen unter Verwendung teurer Übergangsmetallkatalysatoren. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind sehr einfach und in quantitativen Ausbeuten zugänglich.

### 3. Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) stellen 1,3-disubstituierte Imidazol-2-ylidene und 1,3-disubstituierte Imidazolin-2-ylidene dar. In Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



liegt ein 4,5-ungesättigter Distickstoffheterozyklus und in Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

5

10

ein gesättigter Distickstoffheterozyklus vor. In beiden Verbindungstypen sind an die beiden Stickstoffatome des Heterozyklus Substituenten gebunden, wobei einer der beiden Substituenten eine Silylgruppe  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$  trägt. Das Kohlenstoffatom in 2-Position des Heterozyklus (zwischen den beiden Stickstoffatomen) ist ein zweibindiges Carben-Kohlenstoff-Atom mit einem freien Elektronenpaar.

15

An mindestens einem der beiden Stickstoff-Atome des Heterozyklus ist eine  $\text{R-SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$  Gruppe gebunden, wobei der  $\text{Si}(\text{OR}')_{3-n}$  Baustein zu einer nachfolgenden Reaktion mit einem Metalloxid, welches aktive OH-Gruppen auf der Oberfläche besitzt, befähigt ist.

20

$\text{R}'$  in der  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ -Einheit ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, wobei  $n = 0, 1$  oder  $2$  sein kann, bevorzugt  $0$  und  $1$  und ganz bevorzugt  $0$ . Dieser Kohlenwasserstoffrest  $\text{R}'$  kann unabhängig von der Stellung im Molekül unterschiedliche Bedeutungen annehmen und geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), aromatisch (Ar) oder alkylaromatisch (AAr, AarA), gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.

25

A und Ar können dabei alle im folgenden gegebenen Bedeutungen annehmen.

30

Bevorzugt ist  $\text{R}'$  ein geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter, oder zyklischer gesättigter oder ein- oder mehrfach ungesättigter, Alkyl-Rest mit  $1 - 12$  C-Atomen. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}'$  ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter Alkylrest mit  $1 - 7$  C-Atomen, also eine Untergruppe aus der Alkylgruppe A, die im folgenden noch näher definiert wird.

35

$\text{R}'$  kann also bevorzugt die Bedeutungen Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-

5 , 2- oder 3-Methylbutyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1-Ethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), Hexyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1- oder 2-Ethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ),  
 1-Ethyl-1-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-2-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ),  
 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl,  
 Undecyl oder Dodecyl annehmen.

10 Ganz besonders bevorzugt ist  $R'$  ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl.

In  $SiR'_n(OR')_{n-3}$  kann  $R'$  aber auch

Alkenyl	Vinyl, Propenyl, 1,2-Propadienyl, Butenyl, Butadienyl, Pentenyl, 1,2-, 1,4-, 1,3-Pentadienyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl,
15	Hexenyl, 1,5-Hexadienyl, 2-Methyl-1,3-butadienyl, 2,3-Dimethyl-1,3-butadienyl, Isopentenyl,
Cycloalkenyl	Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl und
20	Alkynyl Ethinyl, 1,2-Propinyl, 2-Butinyl, 1,3-Butadiinyl Pentinyl oder Hexinyl
	bedeuten.

25 Je größer die Zahl der Alkoxy-Reste in der  $SiR'_n(OR')_{3-n}$ -Gruppe ist und damit je kleiner  $n$  ist, desto größer kann die Anzahl der kovalenten Bindungen zwischen dem Metalloxid und den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach der Immobilisierung sein.  
 Die  $SiR'_n(OR')_{3-n}$  Gruppe ist über einen Kohlenwasserstoffrest  $R$  mit dem Stickstoff-Atom des Heterozyklus verbunden.

30 Der Kohlenwasserstoffrest  $R$  ist bevorzugt ein Rest mit 1 – 30 C-Atomen. Dieser Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder heteroaromatisch (Het) und  
 35 gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.

Der Kohlenwasserstoffrest R kann ein Rest A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, A-Het, A-Het- sein, wobei jeweils die Gruppen A, Ar und Het die im folgenden gegebenen Bedeutungen annehmen können.

- 5        A    geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter oder zyklischer Alkylrest A mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, oder 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen.

10

Alkylen hat die gleichen Bedeutungen wie für A angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkyl zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

15

- A    ist beispielsweise eine Alkylengruppe ausgewählt aus der Gruppe Methylen (-CH<sub>2</sub>-), Ethyl (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), Propyl (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-), Isopropyl (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-), Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-), Isobutyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-), sek.-Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-) oder tert.-Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-), ferner auch Pentyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), 1-Ethylpropyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), Hexyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1- oder 2-Ethylbutyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl sein.

25

A kann auch eine Cycloalkylengruppe mit 3 – 30 C-Atomen sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkylen. Hierin kann Cykloalkyl gesättigt, ungesättigt, gegebenenfalls über eine oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die SiR'<sub>n</sub>(OR')<sub>n-3</sub>-Gruppe gebunden sein. Auch kann bzw. können ein oder mehrere H-Atome(e) durch andere Substituenten in der Cycloalkylengruppe ersetzt sein.

30

Cycloalkyl bedeutet vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, 3-Menthyl oder Campher-10-yl (bicyclisches Terpen), Dekalin, Bicycloheptan, wobei diese Gruppen über ein oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die SiR'<sub>n</sub>(OR')<sub>n-3</sub>-Gruppe gebunden sein können.

35

5 In diesem Fall bedeutet Cycloalkyl bevorzugt 1,2-Cyclopropyl, 1,2- oder 1,3-Cyclobutyl, 1,2- oder 1,3-Cyclopentyl, 1,2- , 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, ferner 1,2- , 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl. Die genannten Gruppen können aber auch als R<sub>3</sub> in substituierter oder unsubstituierter Form an den zweiten Imidazolstickstoff gebunden sein.

10 A kann auch eine ungesättigte Alkenyl- oder Alkynyl-Gruppe mit 2 – 20 C-Atomen sein, die sowohl an den Imidazol-Stickstoff oder einen Imidazol-Kohlenstoff als auch an die SiR'<sub>n</sub>(OR')<sub>n-3</sub>-Gruppe gebunden sein kann.

15 Alkenyl-Gruppen können geradkettig, verzweigte oder zyklische C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyle sein, vorzugsweise geradkettige, verzweigte zyklische C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkenyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl.

20 Cycloalkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkenyle sein, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Cycloalkenyle, besonders bevorzugt C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl.

25 Alkynyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkinyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkinyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl.

30 Sind Alkenyl, Cycloalkenyl oder Alkynyl Bestandteil des Kohlenwasserstoffrests R, weisen sie selbstverständlich die gleichen Bedeutungen auf mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkenyl oder vom Alkynyl zum nächsten Bindungsnachbarn im Molekül geknüpft ist.

35 Ar ist ein ein- oder mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 – 30 C-Atomen, der ein oder mehrfach substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Arylgruppen können bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryle sein, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryle können C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryle sein, vorzugsweise Toluyll oder Mesityl.

## Bevorzugt bedeutet

Ar substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, welches durch A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Nitro, Cyan, Formyl, Acetyl, Propionyl, Trifluormethyl, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyloxy, Sulfonamido, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylsulfonamido, Ethylsulfonamido, Propylsulfonamido, Butylsulfonamido, Dimethylsulfonamido, Phenylsulfonamido, Carboxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Aminocarbonyl mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, wobei Ar nicht mehr als 20 C-Atome aufweist, wenn es durch A substituiert ist und/oder an A gebunden ist.

## Vorzugsweise bedeutet

Ar unsubstituiertes, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, und im einzelnen bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl o-, m- oder p-Cyanphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylthiophenyl, o-, m- oder p-Methylsulfinylphenyl, o-, m- oder p-Methylsulfonylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-Methylaminophenyl, o-, m- oder p-Dimethylaminophenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2-Chlor-3-methyl-, 2-Chlor-4-methyl-, 2-Chlor-5-methyl-, 2-Chlor-6-methyl-, 2-Methyl-3-chlor-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-5-chlor-, 2-Methyl-6-chlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-5-methyl- oder 3-Methyl-4-chlorphenyl, 2-Brom-3-methyl-, 2-Brom-4-methyl-, 2-Brom-5-methyl-, 2-Brom-6-methyl-, 2-Methyl-3-brom-, 2-Methyl-4-brom-, 2-Methyl-5-brom-, 2-Methyl-6-brom-, 3-Brom-4-methyl-, 3-Brom-5-methyl- oder 3-Methyl-4-bromphenyl, 2,4- oder 2,5-Dinitrophenyl, 2,5- oder 3,4-Dimethoxyphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,6- oder 3,4,5-

5 Trichlorphenyl, 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Iodphenyl, 4-Fluor-3-chlorphenyl, 4-Fluor-3,5-dimethylphenyl, 2-Fluor-4-bromphenyl, 2,5-Difluor-4-bromphenyl, 2,4-Dichlor-5-methylphenyl, 3-Brom-6-methoxyphenyl, 3-Chlor-6-methoxyphenyl, 2-Methoxy-5-methylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, Benzothiadiazol-5-yl oder Benzoxadiazol-5-yl, Naphthyl.

10 Arylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Ar angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom aromatischen System zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

15 Im einzelnen kann die mit Het bezeichnete Gruppe folgende Bedeutungen annehmen:

20 Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO<sub>2</sub>, =NH, =O substituiert sein kann, mit Hal F, Cl, Br oder I.

Bevorzugt bedeutet

25 Het unsubstituiertes oder ein- oder zweifach durch Hal und/oder A substituiertes Chromen-2-on-yl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Piperidinyll, 1-Methyl-piperidinyll, Indolyl, Thiopenyl, Furyl, Imidazolyl, Pyrazolyl Oxazolyl, Isoxazolyl Thiazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Thienyl, Tetrazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Thiopyranyl, Pyridazinyl, Pyrazyl, 30 Benzofuryl, Benzothienyl, Indolyl, [2,1,3]-Benzothiadiazolyl, Benzimidazolyl, Benzopyrazolyl, Benzoxazolyl, Benzisoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Benz-2,1,3-oxadiazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Cinnolinyll, wobei Substituenten A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, 35 Brom, Iod sein können



5 Het besonders bevorzugt 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2, 4- oder 5-Imidazolyl, 1-, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isotiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 1-Methyl-piperidin-4-yl oder  
 10 Piperidin-4-yl. 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -3- oder 5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4-H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothieryl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-,  
 15 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolyl, 4- oder 5-Isoindolyl, 5- oder 6-Chinoxalyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8-2H-Benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, 2,1,3-Benzothiadiazol-4- oder -5-yl, 2,1,3-Benzoxadiazol-5-yl oder Chromenyl.

25 Die heterocyclischen Reste können auch teilweise oder vollständig hydriert sein und die folgenden Bedeutungen annehmen:

30 Het 2,3-Dihydro-2-, -3-, -4- oder -5-furyl, 2,5-Dihydro-2-, -3-, -4- oder 5-furyl, Tetrahydro-2- oder -3-furyl, 1,3-Dioxolan-4-yl, Tetrahydro-2- oder -3-thienyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 2,5-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl, Tetrahydro-1-, -2- oder -4-imidazolyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrazolyl, Tetrahydro-1-, -3- oder -4-pyrazolyl, 1,4-Dihydro-1-, -2-, -3- oder -4-pyridyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder -6-pyridyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Piperidinyl, 2-, 3- oder 4-Morpholinyl,  
 35 Tetrahydro-2-, -3- oder -4-pyranyl, 1,4-Dioxanyl, 1,3-Dioxan-2-, -4- oder -5-yl, Hexahydro-1-, -3- oder -4-pyridazinyl, Hexahydro-1-, -2-, -

4- oder -5-pyrimidinyl, 1-, 2- oder 3-Piperazinyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-,  
 -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-chinolyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -  
 4-, -5-, -6-, -7- oder -8-isochinolyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8- 3,4-Dihydro-  
 2H-benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 2,3-Methylenedioxyphenyl,  
 3,4-Methylenedioxyphenyl, 2,3-Ethylendioxyphenyl, 3,4-  
 Ethylendioxyphenyl, 3,4-(Difluormethylenedioxy)-phenyl, 2,3-Dihydro-  
 benzofuran-5- oder 6-yl, 2,3-(2-Oxo-methylenedioxy)-phenyl oder auch  
 3,4-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-6- oder -7-yl, ferner bevorzugt 2,3-  
 Dihydrobenzofuranyl oder 2,3-Dihydro-2-oxo-furanyl.

Heterocycloalkylen bzw. Heterocycloarylen hat die gleichen Bedeutungen  
 wie für Het angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom  
 heterozyklischen System zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

Heterocycloalkylen bedeutet vorzugsweise 1,2-, 2,3- oder 1,3-Pyrrolidinyl,  
 1,2-, 2,4-, 4,5- oder 1,5-Imidazolidinyl, 1,2-, 2,3-, oder 1,3-Pyrazolidinyl,  
 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Oxazolidinyl, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4- Isox-  
 azolidinyl, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Thiazolidinyl, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-  
 Isothiazolidinyl, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4-Piperidinyl, 1,4- oder 1,2-  
 Piperazinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Tetrahydro-triazol-1,2- oder -1,4-yl,  
 1,2,4-Tetrahydro-triazol-1,2- oder 3,5-yl, 1,2- oder 2,5-Tetrahydro-tetrazolyl,  
 1,2,3-Tetrahydro-oxadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-  
 oxadiazol-2,3-, -3,4- oder -4,5-yl, 1,3,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -  
 4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl,  
 1,2,3-Thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 2,3- oder 3,4-Morpholinyl,  
 2,3-, 3,4- oder 2,4-Thiomorpholinyl.

Der Kohlenwasserstoffrest R ist ganz besonders bevorzugt eine Gruppe  
 mit nicht mehr als 20 C-Atomen und nimmt Bedeutungen an, ausgewählt  
 aus Verbindungen, welche zu den C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenen, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylenen,  
 bzw. über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenen  
 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylenen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenen oder den C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylenen  
 zählen und davon insbesondere bevorzugt eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Kette aus  
 der Reihe Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen bzw. eine C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylen-  
 Kette aus der Reihe -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- und -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>- bzw. eine C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylaryl-Kette

aus der Reihe  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$  und  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2-$ .

5 R1 ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, der alle Bedeutungen von A, Ar, AAr, AarA, Het, Ahet, AHetA annehmen kann, in dem H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können. Dieser Kohlenwasserstoff-Rest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder heteroaromatisch (Het) und gegebenenfalls ein- oder mehrfach  
10 substituiert sein. Insbesondere handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffrest R1 um einen Rest, der sich stabilisierend auf die Carbenfunktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) auswirkt. H-Atome in R3 können durch funktionelle Gruppen Z, wie im folgenden definiert, ersetzt sein.

15 Bevorzugt ist R1 ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest, und zwar wie oben beschrieben, ein aliphatischer Rest A, ein aromatischer Kohlenwasserstoff Ar aus den oben aufgezählten Gruppen oder ein heterozyklischer Substituent Het wie oben definiert. Ganz bevorzugt ist R1 ein aliphatischer, ein zyklischer aliphatischer oder  
20 aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 – 18 C-Atomen. Aus dieser Gruppe von Verbindungen erwiesen sich die Reste Phenyl, Toloyl, 2,6-Dimethylphenyl, Mesityl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl als besonders geeignet und führten zu besonders vorteilhaften Eigenschaften der hergestellten Verbindungen.

25 R2 und R3 können unabhängig voneinander H sein oder alle Bedeutungen von Hal, A, Ar und AAr, wie oben angegeben, annehmen, wobei in A und Ar H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können, und Hal F, Cl, Br oder I bedeuten können. Besonders bevorzugt nehmen R2 und R3 die Bedeutungen von R1 an oder bedeuten H, Cl oder Br. Insbesondere  
30 bevorzugt bedeuten R2 und R3 unabhängig voneinander H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder mehrere H durch Z ersetzt sein können.

35 Wie bereits beschrieben können in allen Kohlenwasserstoff-Resten R, R1, R2 und R3, insbesondere aber in R1, H-Atome durch funktionelle Gruppen

Z ersetzt sein und N-, P-, O- oder S-Atome tragen. Es können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol-, Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktion besitzen, d. h. sie können u. a. Reste mit den Bedeutungen OA, NHA, NAA', PAA', CN, NO<sub>2</sub>, SA, SOA, SO<sub>2</sub>A, SO<sub>2</sub>Ar, wobei A, A' und A'' unabhängig voneinander die Bedeutungen von A gemäß der gegebenen Definition annehmen können. Sie können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol- (OA), Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktionen besitzen. Bevorzugt hat eine Gruppe Z die Bedeutung OA, NHA, NAA' und PAA'.

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> können daher z.B. auch SO<sub>3</sub>H, F, Cl, ein Hydroxyl, Alkanoyl- oder Cycloalkanoyl-Rest sein. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> können Methoxy, Ethoxy, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl bedeuten.

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> können auch Acylreste sein. Vorzugsweise können R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, und R<sub>3</sub> Acylreste mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 C-Atomen sein und z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Trifluoracetyl oder Benzoyl oder Naphthoyl bedeuten. Weiterhin können R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, und R<sub>3</sub> Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl-Gruppen sein.

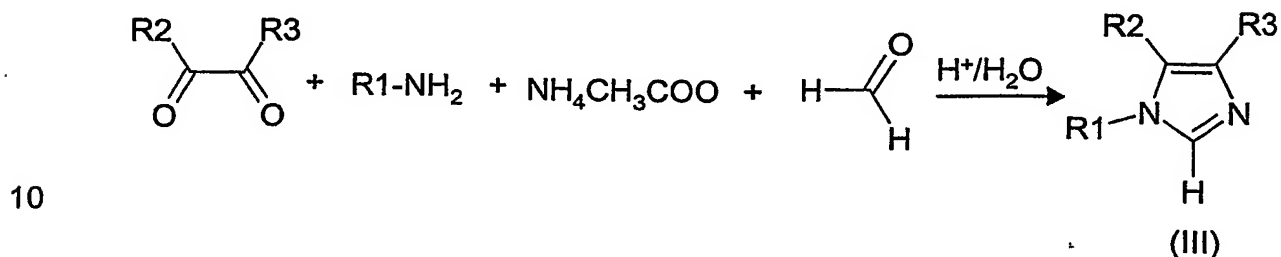
Es können auch in den Resten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> in Alkyl, Alkylen, Cycloalkyl, Cycloalkylen, Alkanoyl und Cycloalkanoyl jeweils eine, zwei- oder drei Methylengruppen durch N, O und/oder S ersetzt sein.

Eine Kohlenwasserstoff-Gruppe in R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> kann also die Bedeutungen von A, Ar oder AAr annehmen und eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Alkynylgruppe wie oben definiert sein, worin ein oder mehrere H-Atome durch oben genannte funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können.

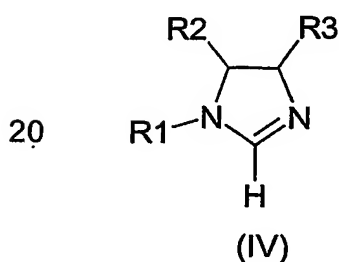
Die Grundkörper der für die Synthese der als Edukte benötigten substituierten Imidazole für die Herstellung der Verbindungen der

allgemeinen Formel (I) lassen sich analog der in der Patentschrift US-A-6,177,575 beschriebenen Synthesemethode gemäß der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung herstellen:

5 **Gl. 5**



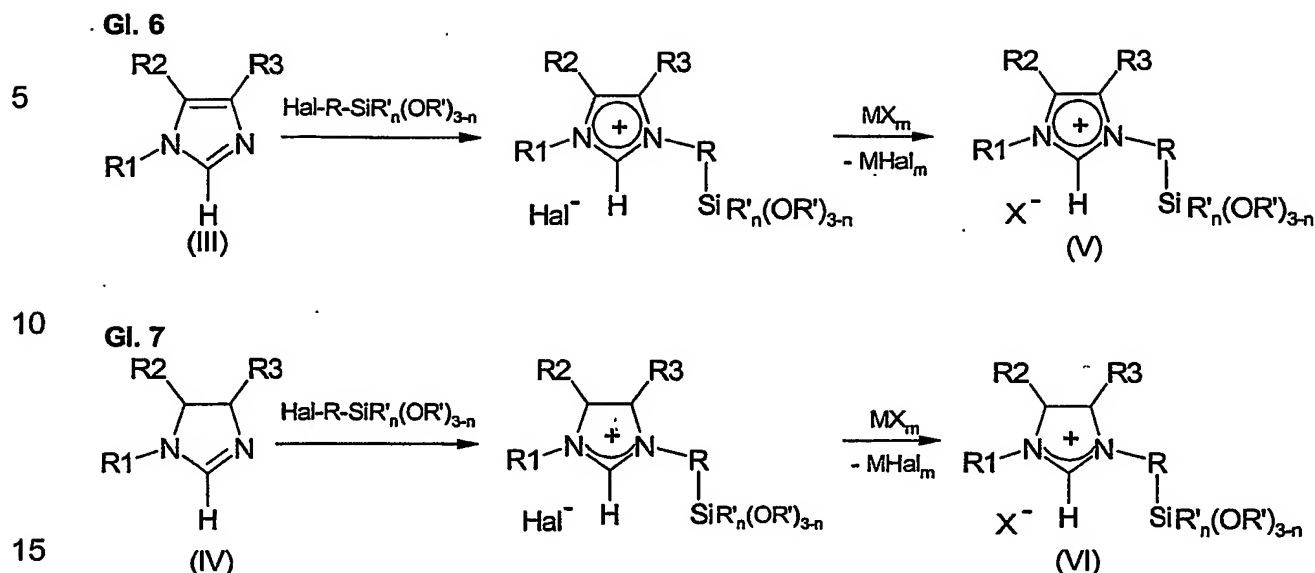
15 Die Synthese des Grundkörpers (IV) der Verbindungen der allgemeinen Formel (II). (substituiertes 4,5-Dihydroimidazol) kann nach Methoden erfolgen, welche in Tetrahedron Lett. 1980, 21, 885, Chem. Ber. 1965, 98, 1342 und in DE-A-11 89 998 beschrieben sind.



25 Die Herstellung der am zweiten Stickstoffatom des Imidazolrings durch Silylgruppen substituierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) kann durch Umsetzung von substituiertem Imidazol der allgemeinen Formel (III) bzw. substituiertem 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (IV) mit Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen Hal-R-SiR'<sub>n</sub>(OR')<sub>3-n</sub> ohne Zugabe eines weiteren Lösemittels erfolgen (Gl. 6, Gl. 7). Es ist aber auch möglich, die Reaktion in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel durchzuführen.

30

35



Die gebildeten Produkte lassen sich nach Beendigung der Reaktion als stabile Substanzen rein isolieren. Es entstehen dabei keine weiteren Nebenprodukte.

Zur Durchführung dieser Substitutionsreaktion können die Edukte gemeinsam in die Reaktionsapparatur gegeben werden und unter Inertgasatmosphäre bei guter Durchmischung bis auf die Reaktionstemperatur erhitzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden. Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert oder ohne Lösungsmittel als Feststoff bzw. Flüssigkeit zugegeben werden.

Je nach Reaktivität des eingesetzten Imidazols der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) erfolgt die Reaktion unter Einhaltung der Reaktionstemperatur innerhalb kurzer Zeit oder erfordert mehrere Tage. Die Reaktionszeit kann 15 Minuten bis 7 Tage betragen. Vorzugsweise beträgt sie 30 Minuten bis 6 Tage und ganz bevorzugt 30 Minuten bis 5 Tage.

Als geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion können inerte aprotische Lösungsmittel verwendet werden.

Als inerte Lösungsmittel eignen sich z.B. Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Dichlormethan; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol oder tert.-Butanol; Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan; Glykolether wie Ethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether (Methylglykol oder Ethylglykol), Ethylenglykoldimethylether (Diglyme); Ketone wie Aceton oder Butanon; Amide wie Acetamid, Dimethylacetamid oder Dimethylformamid (DMF); Nitrile wie Acetonitril; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid (DMSO); Schwefelkohlenstoff; Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure; Nitroverbindungen wie Nitromethan oder Nitrobenzol; Ester wie Ethylacetat, Wasser oder Gemische der genannten Lösungsmittel.

Besonders bevorzugt wird ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Ether verwendet.

Die Reaktion wird bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu diesem Zweck können Stickstoff oder Argon eingesetzt werden.

Das stöchiometrische Verhältnis der Edukte Heterozyklus zu Hal-R-SiR'<sub>n</sub>(OR')<sub>3-n</sub> liegt zwischen 1:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.

Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von 20 bis + 200 °C, vorzugsweise von 20 bis 100 °C und ganz bevorzugt zwischen 60 und 100 °C erfolgen. Die höchsten Ausbeuten werden bei der Siedetemperatur von Hal-R-SiR'<sub>n</sub>(OR')<sub>3-n</sub> erhalten.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird das Rohprodukt durch Extraktion oder Kristallisation aufgereinigt. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich als Substanzen rein isolieren und lassen sich anschließend analytisch und spektroskopisch charakterisieren.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erfolgt durch Umsetzung der Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (V) bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-

5 Dihydroimidazolium-Salze (VI) mit einer geeigneten Base in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln gemäß der Reaktionsgleichungen Gl. 1 und Gl. 2. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls direkt nach der Herstellung der Imidazoliumsalzen (V) bzw. 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (VI) ohne vorherige Aufreinigung erfolgen. Für diese Umsetzung geeignete Basen sind Metallalkoholate der allgemeinen Formel MOR oder Basen ausgewählt aus der Gruppe der Metallhydride, MH, Metallamide, MNH<sub>2</sub> und Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel. Bevorzugt wird NH<sub>3</sub>/NaH oder ein Metallhydrid oder ein Metallalkoholat als Base eingesetzt. In verschiedenen Umsetzungen hat sich KO<sup>t</sup>Bu und KH als ganz besonders geeignet erwiesen.

15 Die Durchführung Umsetzung der Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (V) bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (VI) mit einer geeigneten Base ist an sich unkritisch. Die Reaktion kann in einfacher Weise in Anlagen durchgeführt werden, in denen alle Teile und Vorrichtungen, die mit den Reaktionspartnern in Kontakt kommen, gegen die eingesetzten Chemikalien inert sind und keine Korrosions- oder Auslaugungserscheinungen zeigen. Entscheidend ist, dass die Anlage temperierbar ist, eine sichere Zu- und Abführung der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte bietet und Möglichkeiten zur intensiven Durchmischung der Reaktionslösung aufweist. Weiterhin sollte die Anlage es ermöglichen, unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten bzw. flüchtige Substanzen sicher abzuleiten. Dementsprechend kann die Reaktion auch in einer Glasapparatur, ausgestattet mit Rührer, Zu- und gegebenenfalls Ablauf, mit Rückflußkühler oder Kondensationskühler mit Ablauf, durchgeführt werden, wenn diese Apparatur auch die Möglichkeit zur Überlagerung mit Inertgas bietet. Die Reaktion kann aber auch in einer technischen Anlage durchgeführt werden, die gegebenenfalls aus rostfreiem Stahl und anderen geeigneten inerten Materialien gefertigt ist und die erforderlichen Vorrichtungen zur Temperierung, Zu- und Abführung der Edukte und Produkte aufweist.

30 Üblicherweise wird die Reaktion im Batch-Betrieb durchgeführt, insbesondere wenn die Reaktion langsam erfolgt. Wenn größere Mengen der gewünschten Produkte der allgemeinen



Formeln (I) oder (II) hergestellt werden sollen und wenn es sich bei den umzusetzenden Edukten um reaktive Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) handelt, kann es sinnvoll sein, die Reaktion in einer entsprechenden Anlage durchzuführen, die für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist.

Zur Durchführung der Reaktion können alle Reaktionspartner gemeinsam im Reaktionsgefäß eingesetzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden.

Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel, ausgewählt aus den oben genannten inerten Lösungsmitteln, vorgelöst bzw. suspendiert sein. Bevorzugt werden als Lösungsmittel Ether, insbesondere bevorzugt zyklische Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran, verwendet.

Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen. Vorzugsweise wird unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Das stöchiometrische Verhältnis der Edukte Imidazoliumsalz [(V) bzw. (VI)] zur eingesetzten Base liegt zwischen 1:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:1.2.

Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$  und ganz bevorzugt zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $30^{\circ}\text{C}$  erfolgen.

Die Reaktionszeit beträgt 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 2 Stunden und ganz bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde.

Nachdem gegebenenfalls gebildete feste Nebenprodukte durch Filtration und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt worden sind, kann das durch die Reaktion mit der Base gebildete Produkt (I) bzw. (II) durch Extraktion mit einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel abgetrennt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich in einfacher Weise ohne weiteren Aufwand ggfs. durch Kristallisation als

Substanzen rein isolieren und können spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) können als  
5 Komplexliganden für die Herstellung immobilisierbarer N-heterozyklischer Carben-Komplexe, die Hauptgruppenmetall-Atome, Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten, verwendet werden. Zudem können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Liganden in  
10 Katalysatoren in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden, bevorzugt in C,C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisierungen, Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen. Weiterhin lassen sie sich als Ausgangsstoff zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carbene verwenden.

#### 15 4. Beispiele

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen  
20 Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren.

##### **Beispiel 1**

##### **25 Synthese von 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden**

In einen Kolben werden unter Inertgasatmosphäre 15 ml Tetrahydrofuran, 2.3 mmol 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid und 2.4 mmol Kaliumtertiärbutylat gegeben und 30 Minuten bei 25°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird  
30 mit 20 ml Heptan versetzt und der ausgefallene Feststoff (Kaliumchlorid) wird durch Filtration entfernt. Das Heptan wird im Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt wird als Öl erhalten.

35 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.62 – 0.72 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 6H, o-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 2.13 (s, 3H, p-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me), 3.77 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 6.42 – 6.44 (m, 1H,

NCHCHN), 6.62 - 6.65 (m, 1H, NCHCHN), 6.76 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>). Das Signal der NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Protonen wird durch das Signal der Methylprotonen des Mesitylrestes überlagert.

## 5 Beispiel 2

### Synthese von 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

10 In einen Kolben werden unter Inertgasatmosphäre 5 ml Tetrahydrofuran, 1.26 mmol 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid und 1.25 mmol Kalium-t-Butylat gegeben und 30 Minuten bei 25°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Heptan versetzt und der ausgefallene Feststoff (Kaliumchlorid) wird durch Filtration entfernt. Das Heptan wird im Vakuum vollständig  
15 entfernt. Das Produkt wird als Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 2.10 (s, 6H, o-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 2.14 (s, 3H, p-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me), 3.48 (s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 5.20 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 6.35 (s, 1H, NCH), 6.52 (s, 1H, NCH), 6.77 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).  
20

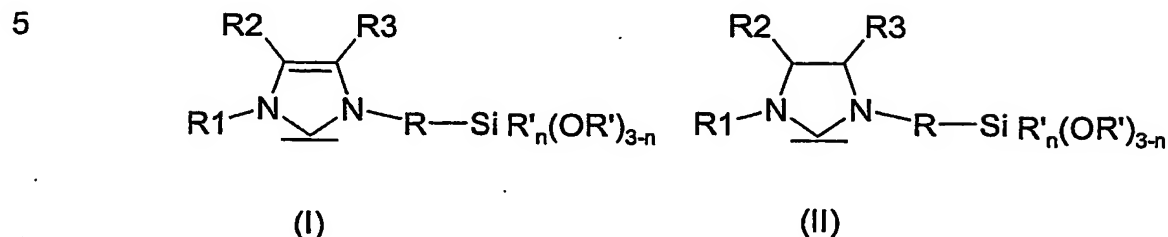
<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 18.7, 21.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me, o-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 51.2 (OCH<sub>3</sub>), 55.5 (NCH<sub>2</sub>), 119.7, 122.0 (NCHCHN), 129.8 (Aryl C<sub>3,5</sub>), 127.9 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 215.1 (NCN). Die quartären Kohlenstoffatome  
25 konnten aufgrund von beginnenden Zersetzungsreaktionen nicht eindeutig zugeordnet werden.

30

35

# PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II)



worin

- R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr als 30 C-Atomen mit
- 15 A geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine CH<sub>2</sub>- oder CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S ersetzt sein kann,
- 20 Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO<sub>2</sub>, =NH, =O sein können,
- 25 Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO<sub>2</sub>, =NH, =O substituiert sein kann,
- 30 R' unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, mit 1 - 12 C-Atomen,
- R1 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein
- 35 unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter,

ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder  
 mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und  
 R2 und R3 unabhängig voneinander H, Z, Hal oder A, Ar, AAr, mit  
 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene  
 Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere  
 Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar  
 unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe  
 Z substituiertes aromatischer Kohlenwasserstoff,  
 mit  
 Hal F, Cl, Br oder I,  
 Z unabhängig von der Position in R1, R2 und R3 N-, P-, O-  
 oder S-Atome aufweisende funktionelle Gruppen, A oder Ar,  
 und  
 n 0, 1, 2  
 bedeuten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),  
 worin  
 R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr  
 als 20 C-Atomen  
 R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger,  
 verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter  
 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest,  
 R1 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen,  
 worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein  
 unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z  
 substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter  
 oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiertes  
 aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter,  
 ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder  
 mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und  
 R2 und R3 unabhängig voneinander H, Cl, Br oder  
 geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach  
 ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest,  
 Z A  
 und

n 0

bedeuten und A, Ar und Het die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.

- 5 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),  
worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, mit insgesamt nicht mehr  
als 20 C-Atomen mit

10 A geradkettiger oder verzweigter, gesättigter, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest,  
Cycloalkyl mit 3 – 10 C-Atomen oder über eine oder zwei  
Alkylgruppe(n) gebundenes C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl,  
Ar ein- oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes  
Phenyl, wobei Substituenten die Bedeutungen von A annehmen  
können und R insgesamt nicht mehr als 20 C-Atome besitzt,

15 R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger,  
verzweigter, gesättigter, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest,

R1 A mit der Bedeutung eines unsubstituierten oder durch eine oder  
mehrere Gruppen Z substituierten Cycloalkyls,  
oder

20 Ar unsubstituierter oder durch Z = A substituierter aromatischer  
Kohlenwasserstoff

R2 und R3 unabhängig voneinander H, oder  
geradkettiger, verzweigter, gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest,

Z A

25 und

n 0

bedeuten und A und Ar die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen  
haben.

- 30 4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),  
worin

R' unabhängig von der Stellung im Molekül  
Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.- oder  
tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-),  
35 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-),  
1-Ethylpropyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), Hexyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-, 2-, 3- oder

5 4-Methylpentyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder  
 3,3-Dimethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1- oder 2-Ethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ),  
 1-Ethyl-1-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-2-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ),  
 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), Heptyl, oder Octyl  
 bedeutet.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),  
 worin

10 R A, Ar, A-Ar,  
 mit  
 A geradkettiger, gesättigter  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylrest,  
 $C_3$ - $C_9$ -Cycloalkyl oder:  
 Ar Phenyl, unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch  $Z = A$   
 substituiert  
 15 R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger oder  
 verzweigter gesättigter,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest,  
 R1 A mit der Bedeutung eines Cycloalkyls,  
 oder  
 Ar unsubstituierter oder ein- oder mehrfach durch  $Z = A$   
 20 substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff  
 R2 und R3 H,  
 und  
 n 0  
 bedeuten und A und Ar die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen  
 25 haben.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),  
 worin

30 R Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.- oder  
 tert.-Butyl, 1,2-Cyclopropyl, 1,2- oder 1,3-Cyclobutyl, 1,2- oder  
 1,3-Cyclopentyl, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, ferner 1,2-,  
 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl, Methylcyclopentyl, Methylcyclohexyl,  
 Phenyl, Benzyl ( $-CH_2C_6H_4-$ ), Toly ( $-C_6H_3(CH_3)-$ ),  $-C_6H_2(CH_3)_2-$ ,  
 $-CH_2C_6H_2(CH_3)_2-$ ,  $-CH_2C_6H_4CH_2-$ ,  $-CH_2C_6H_2(CH_3)_2CH_2-$   
 35 Trimethylphenyl, Naphthyl,  
 R' Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.- oder

tert.-Butyl,  
 R3 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cylopentyl, Cyclohexyl,  
 Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl,  
 Furanyl,  
 5 Phenyl, Benzyl, Toly, Trimethylphenyl, 2,4,6-Methylphenyl  
 (Mesityl) , Triisopropylphenyl, Naphthyl  
 R1, R2 und R4 H, Methyl, Ethyl  
 n 0  
 bedeuten.

10

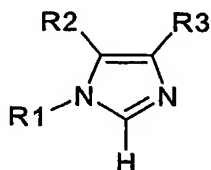
7. 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 15 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 20 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 25 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 30 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 35 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden



- 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 5 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 10 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 15 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 20 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 25 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden  
 30 1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden  
 35 als Verbindungen gemäß Anspruch 1.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), dadurch gekennzeichnet, dass ein substituiertes Imidazol der allgemeinen Formel (III)

5

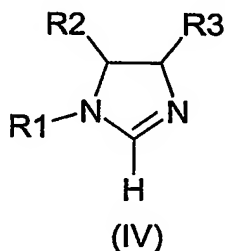


10

(iii)

bzw. ein substituiertes 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (IV)

15



(IV)

20

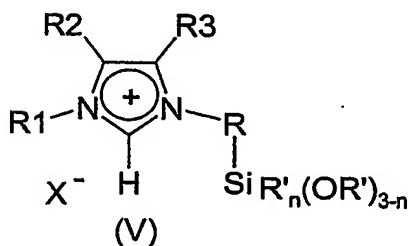
mit einem Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel



25

gegebenenfalls in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel zu Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (V)

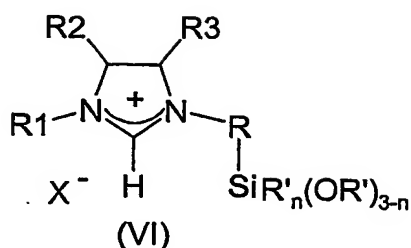
30



(V)

35

bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze der allgemeinen Formel (VI)



wobei in den allgemeinen Formeln R, R', R1, R2 und R3 die  
Bedeutungen der vorhergehenden Ansprüche annehmen können und  
X<sup>-</sup> ein Anion aus der Gruppe F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> sein kann,  
umgesetzt wird

und

die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) oder (VI),  
entweder direkt in dem erhaltenen Reaktionsgemisch oder nach  
erfolgter Abtrennung und gegebenenfalls Aufreinigung, mit einer Base  
ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), Metallhydride  
(MH), Metallamide (MNH<sub>2</sub>), und/oder Ammoniak in einem wasserfreien,  
inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel, das gegebenenfalls  
bereits zur Durchführung der vorherigen Umsetzung zugesetzt worden  
ist, zu den Carbenen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II) umgesetzt  
werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur  
Isolierung und Reinigung der Carbene der allgemeinen Formeln (I) bzw.  
(II), nachdem gegebenenfalls gebildete feste Nebenprodukte durch  
Filtration entfernt worden sind, die flüchtigen Bestandteile im  
Hochvakuum abgetrennt werden und das Rohprodukt durch Extraktion  
aufgereinigt und gegebenenfalls durch Kristallisation rein dargestellt  
wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder Anspruch 9, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln (V)  
und (VI) mit einem Metallalkoholat MOR, Metallhydrid MH oder mit  
NH<sub>3</sub>/NaH als Base zu einem Carben der allgemeinen Formel (I) bzw.  
(II) umgesetzt wird, wobei ein inertes Lösungsmittel ausgewählt aus der  
Gruppe Hexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Petrolether; Ether wie  
Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan;

Glykolether wie Ethylenglykoldimethylether (Diglyme); Ketone wie Aceton oder Butanon; Ester wie Ethylacetat oder Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet wird.

- 5      11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen  
Formeln (V) und (VI) mit einem Metallalkoholat MOR oder Metallhydrid  
MH als Base in einen Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der  
Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Petrolether,  
10      der Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF)  
oder Dioxan umgesetzt werden
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen  
Formeln (V) und (VI) mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  oder KH als Base zu Carbenen der  
15      allgemeinen Formel (I) bzw. (II) umgesetzt werden.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Carbene der  
allgemeinen Formeln (I) und (II) die Edukte Imidazoliumsalz [(V) bzw.  
20      (VI)] und Base in einem stöchiometrischen Verhältnis in einem Bereich  
zwischen 1:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 und  
besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:1.2 eingesetzt werden, und  
die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre, bestehend aus einem Gas,  
25      ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff und Argon, durchgeführt wird,  
wobei die Temperatur in einem Bereich von  $-78^\circ\text{C}$  bis  $+100^\circ\text{C}$ ,  
vorzugsweise von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+60^\circ\text{C}$  und ganz bevorzugt zwischen  $0^\circ\text{C}$   
und  $30^\circ\text{C}$  gehalten wird.
- 30      14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Edukte  
Imidazoliumsalz [(V) bzw. (VI)] mit einer Base zu Carbenen der  
allgemeinen Formeln (I) und (II) innerhalb einer Reaktionszeit von einer  
Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von fünf Minuten bis 2 Stunden  
35      und ganz bevorzugt innerhalb von 10 Minuten bis 1 Stunde erfolgt.

15. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoff für die Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carbene und N-heterozyklischer Carben-Komplexe.
- 5 16. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Komplexliganden für die Herstellung immobilisierbarer N-heterozyklischer Carben-Komplexe, die Hauptgruppenmetall-Atome, Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten.
- 10 17. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoff zur Herstellung von immobilisierbaren Katalysatoren oder immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Katalysator-Liganden.
- 15 18. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Komponenten oder Katalysatoren in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.
- 20 19. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysator-Liganden in katalytischen Reaktionen, bevorzugt in C,C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisierungen Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen.
- 25 20. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Reaktionsmedien in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.
- 30 21. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoffe für immobilisierte Reaktionsmedien.
- 35 22. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Medium zur Aufreinigung von Reaktionsprodukten (Scavenger-Funktion).

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/007779

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/18 C07D233/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. CETINKAYA ET AL: "Synthesis and immobilization of N-heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A, CHEMICAL, vol. 184, no. 1-2, 2002, pages 31-38, XP002303852 the whole document	1-8, 15-21
A	A. A. DANOPOULOS ET AL: "Synthesis and structural characterisation of stable pyridine- and phosphine-functionalised N-heterocyclic carbenes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 5, 2002, pages 482-483, XP002303853 page 482	1-8
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2004

Date of mailing of the international search report

24/11/2004

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel Application No

PCT/EP2004/007779

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W. A. HERMANN ET AL: "Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia" CHEMISTRY -- A EUROPEAN JOURNAL, vol. 2, no. 12, 1996, pages 1627-1636, XP002303664 cited in the application Seite 1629, Tabelle 1, Schema 3	1,8,16
A	C. BOLM ET AL: "The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes" ORGANOMETALLICS, vol. 21, no. 4, 2002, pages 707-710, XP002303854 Seite 708, Schema 1, Schema 2	1,8
A	D. BROGGINI ET AL: "Synthesis and Structure of an Enantiomerically Pure C2 Symmetric Ferrocenyl Carbene" HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 85, no. 8, 2002, pages 2518-2522, XP002303855 Seite 2519, Schema	1,8
A	WO 01/77081 A (EARLE MARTYN JOHN ; UNIV BELFAST (GB); SEDDON KENNETH RICHARD (GB)) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application claims	1,8
A	WO 97/34875 A (HERRMANN WOLFGANG A ; KOECHER CHRISTIAN (DE); GOOSSEN LUKAS (DE)) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application claims	1,8
A	A. A. DANOPOULOS ET AL: "C-H activation with N-heterocyclic carbene complexes of iridium and rhodium" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, no. 16, 2002, pages 3090-3091, XP002303856 Seite 3090, Schema 1	1,16
A	A. J. ARDUENGO III ET AL: "Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 114, no. 14, 1992, pages 5530-5534, XP002303665 cited in the application the whole document	1

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007779

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. SOLÉ ET AL: "Apparent 1,2-Silyl Migrations in Aromatic Carbenes Occur by Intermolecular Silyl Exchanges" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 120, no. 35, 1998, pages 9100-9101, XP002303666 cited in the application the whole document	1
A	----- ARDUENGO A J ET AL: "Imidazolyliidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidines" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 55, no. 51, 17 December 1999 (1999-12-17), pages 14523-14534, XP004185322 ISSN: 0040-4020 cited in the application page 14523	1
A	----- WO 98/27064 A (GOERLICH JENS ROBERT ; ARDUENGO ANTHONY JOSEPH III (US); DU PONT (US)) 25 June 1998 (1998-06-25) cited in the application claims	1
A	----- US 2003/083454 A1 (MARKO ISTVAN ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) claims -----	1



Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0177081	A	18-10-2001	AU 4435901 A	23-10-2001
			CA 2404755 A1	18-10-2001
			EP 1268440 A1	02-01-2003
			WO 0177081 A1	18-10-2001
			US 2003186803 A1	02-10-2003
WO 9734875	A	25-09-1997	DE 19610908 A1	25-09-1997
			AU 710591 B2	23-09-1999
			AU 2287897 A	10-10-1997
			BR 9708234 A	03-08-1999
			CA 2250086 A1	25-09-1997
			CN 1216536 A	12-05-1999
			WO 9734875 A1	25-09-1997
			EP 0888308 A1	07-01-1999
			ID 16265 A	18-09-1997
			JP 2000507239 T	13-06-2000
			PL 329010 A1	01-03-1999
			TW 412530 B	21-11-2000
			US 6025496 A	15-02-2000
			ZA 9702198 A	17-09-1997
WO 9827064	A	25-06-1998	AU 5530998 A	15-07-1998
			WO 9827064 A1	25-06-1998
US 2003083454	A1	01-05-2003	FR 2801887 A1	08-06-2001
			AT 272066 T	15-08-2004
			AU 2182001 A	18-06-2001
			BR 0016380 A	03-09-2002
			CA 2393629 A1	14-06-2001
			CN 1414969 T	30-04-2003
			DE 60012571 D1	02-09-2004
			EP 1235836 A1	04-09-2002
			WO 0142258 A1	14-06-2001
			JP 2003516230 T	13-05-2003
			MX PA02005645 A	10-02-2003
			PL 356486 A1	28-06-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007779

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07F7/18 C07D233/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07F C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	B. CETINKAYA ET AL: "Synthesis and immobilization of N-heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A, CHEMICAL, Bd. 184, Nr. 1-2, 2002, Seiten 31-38, XP002303852 das ganze Dokument	1-8, 15-21
A	A. A. DANOPOULOS ET AL: "Synthesis and structural characterisation of stable pyridine- and phosphine-functionalised N-heterocyclic carbenes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 5, 2002, Seiten 482-483, XP002303853 Seite 482	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>W. A. HERMANN ET AL: "Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia"            CHEMISTRY — A EUROPEAN JOURNAL,            Bd. 2, Nr. 12, 1996, Seiten 1627-1636,            XP002303664            in der Anmeldung erwähnt            Seite 1629, Tabelle 1, Schema 3</p>	1,8,16
A	<p>C. BOLM ET AL: "The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes"            ORGANOMETALLICS,            Bd. 21, Nr. 4, 2002, Seiten 707-710,            XP002303854            Seite 708, Schema 1, Schema 2</p>	1,8
A	<p>D. BROGGINI ET AL: "Synthesis and Structure of an Enantiomerically Pure C2 Symmetric Ferrocenyl Carbene"            HELVETICA CHIMICA ACTA,            Bd. 85, Nr. 8, 2002, Seiten 2518-2522,            XP002303855            Seite 2519, Schema</p>	1,8
A	<p>WO 01/77081 A (EARLE MARTYN JOHN ; UNIV BELFAST (GB); SEDDON KENNETH RICHARD (GB))            18. Oktober 2001 (2001-10-18)            in der Anmeldung erwähnt            Ansprüche</p>	1,8
A	<p>WO 97/34875 A (HERRMANN WOLFGANG A ; KOECHER CHRISTIAN (DE); GOOSSEN LUKAS (DE)) 25. September 1997 (1997-09-25)            in der Anmeldung erwähnt            Ansprüche</p>	1,8
A	<p>A. A. DANOPOULOS ET AL: "C-H activation with N-heterocyclic carbene complexes of iridium and rhodium"            JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, Nr. 16, 2002, Seiten 3090-3091, XP002303856            Seite 3090, Schema 1</p>	1,16
A	<p>A. J. ARDUENGO III ET AL: "Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes"            JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,            Bd. 114, Nr. 14, 1992, Seiten 5530-5534,            XP002303665            in der Anmeldung erwähnt            das ganze Dokument</p>	1
-/--		

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	S. SOLÉ ET AL: "Apparent 1,2-Silyl Migrations in Aromatic Carbenes Occur by Intermolecular Silyl Exchanges" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 120, Nr. 35, 1998, Seiten 9100-9101, XP002303666 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	ARDUENGO A J ET AL: "Imidazolyliidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidines" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 55, Nr. 51, 17. Dezember 1999 (1999-12-17), Seiten 14523-14534, XP004185322 ISSN: 0040-4020 in der Anmeldung erwähnt Seite 14523	1
A	WO 98/27064 A (GOERLICH JENS ROBERT ; ARDUENGO ANTHONY JOSEPH III (US); DU PONT (US)) 25. Juni 1998 (1998-06-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1
A	US 2003/083454 A1 (MARKO ISTVAN ET AL) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Ansprüche	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0177081	A	18-10-2001	AU 4435901 A	23-10-2001
			CA 2404755 A1	18-10-2001
			EP 1268440 A1	02-01-2003
			WO 0177081 A1	18-10-2001
			US 2003186803 A1	02-10-2003
WO 9734875	A	25-09-1997	DE 19610908 A1	25-09-1997
			AU 710591 B2	23-09-1999
			AU 2287897 A	10-10-1997
			BR 9708234 A	03-08-1999
			CA 2250086 A1	25-09-1997
			CN 1216536 A	12-05-1999
			WO 9734875 A1	25-09-1997
			EP 0888308 A1	07-01-1999
			ID 16265 A	18-09-1997
			JP 2000507239 T	13-06-2000
			PL 329010 A1	01-03-1999
			TW 412530 B	21-11-2000
			US 6025496 A	15-02-2000
			ZA 9702198 A	17-09-1997
WO 9827064	A	25-06-1998	AU 5530998 A	15-07-1998
			WO 9827064 A1	25-06-1998
US 2003083454	A1	01-05-2003	FR 2801887 A1	08-06-2001
			AT 272066 T	15-08-2004
			AU 2182001 A	18-06-2001
			BR 0016380 A	03-09-2002
			CA 2393629 A1	14-06-2001
			CN 1414969 T	30-04-2003
			DE 60012571 D1	02-09-2004
			EP 1235836 A1	04-09-2002
			WO 0142258 A1	14-06-2001
			JP 2003516230 T	13-05-2003
			MX PA02005645 A	10-02-2003
			PL 356486 A1	28-06-2004